

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 36 12 443 A 1

51 Int. Cl. 4:  
C07 C 2/08  
C 07 C 11/02

21 Aktenzeichen: P 36 12 443.5  
22 Anmeldetag: 12. 4. 86  
43 Offenlegungstag: 22. 10. 87

Behördenamt

DE 36 12 443 A 1

71 Anmelder:  
EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln, DE  
74 Vertreter:  
Peters, G., Rechtsanwalt., 5090 Leverkusen

72 Erfinder:  
Köhler, Hans-Dieter, Dr., 4047 Dormagen, DE  
56 Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:  
DE-AS 15 18 811  
DE-OS 31 40 573  
DD 2 14 604  
FR 25 09 289  
US 45 20 225  
US 42 27 027  
EP 31 073  
US-Z: Hydrocarbon Processing Petroleum  
Refiner 42, Nr. 12, S. 97-98, 1963;  
US-Z: Chemical Abstracts, Vol. 98, Nr. 88805, 1983;

54 Verfahren zur Herstellung von Tetraisobutylen aus Diisobutylen

Tetraisobutylen kann durch katalytische Dimerisierung von Diisobutylen in flüssiger Phase in Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschern in der H<sup>+</sup>-Form hergestellt werden. Der Kationenaustauscher wird bei Temperaturen von 100 bis 200°C und bei Drücken von weniger als 100 Torr vorgetrocknet. Das Diisobutylen wird mit einem regenerierbaren getrockneten anorganischen Absorptionsmittel vorbehandelt. Hierdurch kann der Kationenaustauscher mit Korngrößen von 0,1 bis 2 mm Durchmesser in einem Festbett angeordnet werden.

DE 36 12 443 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tetraisobutylen durch katalytische Dimerisierung von Diisobutylen bei erhöhter Temperatur in flüssiger Phase in Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschern in der H<sup>+</sup>-Form, die bei Temperaturen von 120–200°C und Drücken von weniger als 100 Torr vorgetrocknet worden sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Diisobutylen mit einem regenerierbaren getrockneten anorganischen Absorptionsmittel vorbehandelt und den sauren Kationenaustauscher im Festbett anordnet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Absorptionsmittel aktivierte Kieselgele, aktivierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gele oder Molekularsieb-Zeolithe einsetzt.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Molekularsieb-Zeolithe mit Porendurchmessern von 3–5 Å, bevorzugt 3–4 Å, besonders bevorzugt 3 Å, einsetzt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung am Absorptionsmittel bei 10–100°C, bevorzugt 15–60°C, besonders bevorzugt 20–40°C vorgenommen wird.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung am Absorptionsmittel bei einer Verweilzeit des Diisobutylen von 0,1–10 Stunden, bevorzugt 0,5–5 Stunden, besonders bevorzugt 1–3 Stunden vorgenommen wird.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Regenerierung des Absorptionsmittels mit einem trockenen inneren Regenerationsgas bei einer Temperatur von 100–400°C, bevorzugt 150–350°C, besonders bevorzugt 200–250°C ausführt.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel mit trockenem Erdgas oder Raffineriegas regeneriert wird.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dimerisierung bei 30–140°C, bevorzugt 40–100°C, besonders bevorzugt 50–60°C vorgenommen wird.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gelförmiges oder makroporöses, Sulfonsäuregruppen enthaltendes Benzol-Divinylbenzol-Harz mit einem Vernetzungsgehalt von 2–65%, bevorzugt 8–25%, als Dimerisierungskatalysator im Festbett einsetzt.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den sauren Kationenaustauscher in einer Körnung von 0,1–2 mm, bevorzugt 0,3–1,25 mm Durchmesser einsetzt.

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetraisobutylen durch katalytische Dimerisierung von Diisobutylen in Gegenwart eines stark sauren Kationenaustauschers, wobei das Diisobutylen mit einem regenerierbaren getrockneten anorganischen Absorptionsmittel vorbehandelt wird und der Kationenaustauscher in einem Festbett angeordnet wird.

Es ist bekannt, Isobuten in technischem Maßstabe zu oligomerisieren, wobei neben Diisobutylen und Triisobutylen auch Tetraisobutylen entsteht. Die Bildung der

Oligomeren geht nach älteren Verfahren so vor sich, daß man Isobuten enthaltende C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemische aus Crack- bzw. Pyrolysegasen, im allgemeinen nach der Abtrennung des Butadiens, bei etwa 25°C mit etwa 75%iger Schwefelsäure zu tert.-Butylsulfat, das sich in der Schwefelsäure löst, umsetzt. Die mit Isobuten bzw. tert.-Butylsulfat aufgesättigte Schwefelsäure wird anschließend unter Druck kurz auf 100°C erhitzt, wobei die Dimensionierung, Trimerisierung und Tetramerisierung vor sich geht. Das Oligomerisat wird nach der Wäsche rektifiziert; hierbei fallen etwa 75 Gew.-% Diisobutylen, etwa 20 Gew.-% Triisobutylen und der Rest im wesentlichen als Tetraisobutylen an.

Die Oligomerisierung verläuft in neueren Verfahren an sauren Kationenaustauschern als Katalysatoren unter milden Bedingungen in der Flüssigphase bei etwa 100°C, 15–20 bar und 0,5–1 Stunde Verweilzeit. Dabei erreicht man einen Isobutenumsatz von mehr als 99%. Das C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Gehalt an i-Buten wird hierbei zusammen mit ca. 1 Gew.-% suspendiertem fein gemahlenem Katalysator durch mehrere hintereinandergeschaltete Reaktoren geleitet. Nach der Reaktion wird der feste Katalysator mit Hilfe von Zentrifugen mechanisch abgetrennt und der größte Teil in die Reaktoren recycliert. Um die nachlassende Katalysatoraktivität zu korrigieren, werden dem Katalysatorkreislauf ca. 0,2 kg Frischkatalysator pro Tonne Oligomerisat zugegeben; eine entsprechende Menge an verbrauchten Katalysator wird dem Kreislauf entzogen. Das erhaltene Oligomerisat besteht zu 95% aus Dimeren und Trimeren (C<sub>8</sub>- und C<sub>12</sub>-Olefine), der Rest sind Tetramere (C<sub>16</sub>-Olefine) und wenig höhere Oligomere (C<sub>20</sub>-Olefine und höhere) (Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 19 (1966), S. 497–500).

Die Oligomeren werden, teilweise nach Hydrierung, als wertvolle Chemiestoffe oder als aromatenfreie Lösungsmittel eingesetzt; sie können auch dem Autobenzin als Oktanzahlverbesserer zugegeben werden.

Die oben dargestellten Verfahren liefern das Tetraisobutylen immer nur im anteiligen untergeordneten Maße zu dem gebildeten C<sub>8</sub>- und C<sub>12</sub>-Oligomeren.

Es ist ferner bekannt, durch Dimerisierung von Diisobutylen in flüssiger Phase am feinst gemahlenen, suspendierten, Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschern auf der Basis vinylaromatischer Polymerer, die bei Temperaturen von 120–200°C und Drücken unterhalb von 100 Torr getrocknet worden sind, in gezielter Weise verzweigte C<sub>16</sub>-Olefine herzustellen (DE-PS 15 18 811). Hierbei kann das Diisobutylen in reiner Form, beispielsweise destillativ aus obigen Prozessen gewonnen, oder im Gemisch mit Triisobuten eingesetzt werden; etwa vorhandenes Triisobuten verhält sich hierbei inert.

Das so gewonnene Tetraisobutylen besteht bis zu 99% aus 2,2, 4,4, 6, 8,8-Heptamethylnonen. Nach der Hydrierung wird es als hochsiedendes, aromatenfreies Lösungsmittel oder als Bezugskraftstoff für Dieselkraftstoffuntersuchungen eingesetzt.

Die genannten Oligomerisierungsverfahren sind mit vielen Nachteilen verbunden:

- Die verwendeten Oligomerisierungskatalysatoren werden in feinstgemahlener Form mit Kornverteilungen von 1–30 µ eingesetzt. Ihre mechanische Abtrennung vom Oligomerisierungsprodukt zieht den Einsatz aufwendiger und teurer Apparate, wie Druckzentrifugen und Feinfilter, nach sich.
- Die als Suspension eingesetzten Katalysatoren

(Kationenaustauscher) verlieren mit fortlaufender Prozeßdauer leicht an Aktivität und müssen daher laufend durch Frischkatalysatorzugabe ergänzt werden. Eine stete Katalysatorenentnahme mit Entsorgung ist die Folge. Eine Kompensation der laufenden Desaktivierung des Katalysators zur Aufrechterhaltung eines konstanten Diisobutylenumsatzes läßt sich zwar grundsätzlich durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur erreichen. Eine solche Temperatursteigerung hat jedoch dort ihre Grenze, wo eine merkbare Aufspaltung der Oligomeren unter Rückbildung von i-Buten einsetzt; insoweit sind technische Verfahren bereits optimiert, so daß keine Reserve mehr für weitere Temperatursteigerungen vorhanden ist.

— Um den Oligomerisierungskatalysator zu recycelieren, sind zusätzliche Einrichtungen wie Kreislaufpumpen und Abscheidebehälter notwendig.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß eine Vorbehandlung des zu dimerisierenden Diisobutylen an einem Absorptionsmittel nicht nur zu einer gleichbleibend hohen Katalysatoraktivität führt, sondern daß darüber hinaus Katalysatoren auch mit einer wesentlich gröberen Körnung als bisher eingesetzt werden können. Die gröbere Körnung wiederum bringt die Möglichkeit des Einsatzes der Katalysatoren in einem Festbett mit sich, wobei die oben geschilderten Schwierigkeiten und Aufwendungen mit einem suspendierten und im Kreislauf geführten Katalysator entfallen.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Tetraisobutylen durch katalytische Dimerisierung von Diisobutylen bei erhöhter Temperatur in flüssiger Phase in Gegenwart von Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauschern in der  $H^+$ -Form, die bei Temperaturen von 120 bis 200°C und Drücken von < 100 Torr vorgetrocknet worden sind, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Diisobutylen mit einem regenerierbaren getrockneten anorganischen Absorptionsmittel vorbehandelt und den sauren Kationenaustauscher im Festbett anordnet.

Es ist noch nicht völlig geklärt, welche der bei der erfindungsgemäßen Vorbehandlung absorbierten Stoffe die entscheidende Rolle bei der überraschenden Erhaltung der Katalysatoraktivität spielen, so daß sogar erfindungsgemäß ein gröber gekörnter Katalysator im Festbett eingesetzt werden kann. Bekannt ist, daß Ammoniak oder Amine und hochsiedende polymere Rückstände den Katalysator schädigen (Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie 19, (1966) S. 498). Mit hoher Wahrscheinlichkeit müssen aber auch Sauerstoff-, Schwefel- und Chlorverbindungen, die in Spuren im Einsatzmaterial vorhanden sind, zu den Katalysatorgiften gezählt werden. Eine wichtige, den Katalysator schädigende Substanz unter den Sauerstoffverbindungen ist das Wasser.

Es ist überraschend, daß der bisher nicht für möglich gehaltene Übergang vom feinst gemahlenen und daher suspendierten Katalysator zu einem gröberen und daher im Festbett zu betreibenden Katalysator mit der damit verbundenen extremen Erniedrigung der Katalysatoroberfläche durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung möglich wurde. Die genannten Katalysatorgifte lassen sich analytisch mit einer Erfassungsgrenze von oberhalb 1 mg/kg Reaktionseinsatzstoff nachweisen. Da die genannten Katalysatorgifte im allgemeinen vergesellschaftet vorkommen, ist es ausreichend, den die erfindungsgemäße Vorbehandlung verlassenden

Stoffstrom repräsentativ auf den Gehalt eines Katalysatorgiftes, das regelmäßig zu erwarten ist, beispielsweise auf den Gehalt an Wasser, zu untersuchen. Sobald ein dem Fachmann geläufige Analysenmethode den Durchbruch eines der genannten Katalysatorgifte anzeigt, wird der das Absorptionsmittel durchströmende, das Diisobutylen enthaltende Einsatzstrom abgeschaltet. Das erschöpfte Absorptionsmittel wird sodann durch frisches Absorptionsmittel ersetzt, und der das Diisobutylen enthaltende Einsatzstrom kann wieder zugeschaltet werden. Während es nun grundsätzlich möglich ist, das erschöpfte Absorptionsmittel zu verwerfen, wird erfindungsgemäß ein regenerierbares Absorptionsmittel benutzt, so daß die Kosten und Entsorgungsprobleme minimiert werden. In einer dem Fachmann geläufigen Weise hält man ferner mindestens zwei Schüttungen von Absorptionsmittel in Bereitschaft, von denen die eine mit dem vorzubehandelnden Einsatzstrom beschickt wird, während die andere(n) in der Zwischenzeit regeneriert wird (werden).

Zur Vorbehandlung werden erfindungsgemäß regenerierbare, getrocknete anorganische Absorptionsmittel eingesetzt. Hierbei handelt es sich beispielsweise um aktivierte Kieselgele (Blaugele), Aluminiumoxidgele oder Molekularsieb-Zeolithe. Wegen der hohen Abriebfestigkeit werden insbesondere die Molekularsieb-Zeolithe eingesetzt. Diese können natürlicher oder künstlicher Herkunft sein; beispielsweise handelt es sich um Natrium-Aluminium und Calcium-Aluminium-Silikate, d. h. das sie allgemein aus Kieselsäure und Tonerde in Verbindung mit Alkali- oder Erdalkalioxyden bestehen. Unter den Molekularsieb-Zeolithen werden beispielsweise solche mit den Bezeichnungen "3–5 Å", bevorzugt "3–4 Å", besonders bevorzugt "3 Å" ausgewählt.

Erfindungsgemäß wird die Vorbehandlung des Diisobutylen oder eines Diisobutylen enthaltenden Stoffstroms, beispielsweise aus einem der obengenannten i-Buten-Oligomerisierungsverfahren, bei einer Temperatur von 10–100°C, bevorzugt 15–60°C, besonders bevorzugt 20–40°C vorgenommen. Hierbei wird bei Normaldruck, erhöhtem oder vermindertem Druck gearbeitet, bevorzugt bei Normaldruck oder erhöhtem Druck, beispielsweise bei 1–15 bar, bevorzugt 2–6 bar. Die Verweilzeit des vorzubehandelnden Stoffstroms am Absorptionsmittel kann in weiten Grenzen schwanken; geeignete Verweilzeiten liegen beispielsweise bei 0,1 bis 10 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 5 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 3 Stunden. Die Strömungsrichtung des Einsatzstoffstroms gegenüber dem Absorptionsmittel kann aufwärts oder abwärts, bevorzugt aufwärts sein.

Das Absorptionsmittel kann mit einem heißen, trockenen Regenerationsgas, beispielsweise bei einer Temperatur von 100–400°C, bevorzugt 150–350°C, besonders bevorzugt 200 bis 250°C durchgeführt werden. Als Regenerationsgase sind beispielsweise brauchbar: Edelgase, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid oder niedere Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Ethan, Ethylen, Propan oder deren Gemische. Solche Gemische können weiterhin geringe Gehalte an Kohlenwasserstoffen mit bis zu etwa 6 C-Atomen haben. In bevorzugter Form werden Erdgas und andere Raffineriegase, beispielsweise das sogenannte Raffinerie-Endgas, eine Mischung aus vorwiegend Wasserstoff und Methan, eingesetzt. Durch ihren Gehalt an brennbaren Stoffen bieten solche bevorzugt eingesetzten Regenerationsgase keine Probleme bei der Entsorgung der desorbierten Katalysatorgifte, beispielsweise in einer Kraft-

werkfeuerung. Das Regenerationsgas kann in der gleichen oder der entgegengesetzten Richtung, bevorzugt in der entgegengesetzten Richtung, wie der vorzubehandelnde Einsatzstoffstrom durch das Absorptionsmittel geführt werden. Nach dem Desorptionsmittel wird das Absorptionsmittel mit kaltem Regenerationsgas abgekühlt.

Die Dimerisierung des Diisobutylens zum Tetraiso- butylen wird bei einer Temperatur von 30–140°C, bevorzugt 40 bis 100°C, besonders bevorzugt 50–60°C vorgenommen. Hierzu wird ein Druck von 2–100 bar, bevorzugt 3–10 bar eingestellt. Dieser Druck wird im Zusammenhang mit der gewählten Reaktionstemperatur so eingestellt, daß mindestens ein Teil des Einsatzstoffstroms in der flüssigen Phase vorliegt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird demnach in der Flüssigphase oder in der Rieselfphase, bevorzugt jedoch in der Flüssigphase durchgeführt. Das Diisobutylen bzw. der Diisobutylen enthaltende Einsatzstoffstrom wird durch einen temperierbaren Reaktor oder durch mehrere parallel oder hintereinander angeordnete Reaktoren oder Reaktionsrohre, die mit dem Dimerisierungskatalysator gefüllt sind, geleitet. Beim Arbeiten in der Flüssigphase kann der Einstzstoffstrom hierbei von unten nach oben oder umgekehrt, bevorzugt mit einer konstanten Fließgeschwindigkeit geführt werden. Durch eine Teilrückführung des Reaktionsproduktes kann das Diisobutylen fast quantitativ zu Tetraiso- butylen umgesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis des zurückgeführten Reaktionsproduktes zum ausgespeisten Reaktionsprodukt kann hierbei 0,1–10:1, bevorzugt 0,5–2:1 betragen.

Die Katalysatorbelastung  $a$  (Liter Einsatzstoffstrom pro Liter Katalysator pro Stunde) wird erfindungsgemäß auf Werte von  $a = 0,01–5$ , bevorzugt  $a = 0,05–2,5$ , besonders bevorzugt  $a = 0,1–1$  eingestellt.

Neben der beschriebenen kontinuierlichen Variante kann das erfindungsgemäße Verfahren grundsätzlich aus diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei entweder die Vorbehandlung oder die Dimerisierung des Diisobutylens oder beide Schritte diskontinuierlich durchgeführt werden. Zur erfindungsgemäßen Vorbehandlung werden beispielsweise 10 Teile Einsatzstoffgemisch mit 1 Teil Absorptionsmittel innerhalb des obengenannten Zeitraumes so lange geschüttelt, bis die genannten Verunreinigungen unter die Nachweisbarkeitsgrenze abgesunken sind. Zur diskontinuierlichen Dimerisierung kann sodann ein solcher vorbehandelter Einsatzstoffstrom mit 2 Gew.-Teilen Katalysator pro 10 Gew.-Teilen Einsatzstoffstrom etwa 0,5–1 Stunde unter Druck bei der angegebenen Temperatur gerührt oder geschüttelt werden. Danach ist die Oligomerisierung abgeschlossen, und das Reaktionsgemisch wird entspannt, vom Austauscherharz abdekantiert, gegebenenfalls analytisch bestimmt und nach bekannten Methoden, beispielsweise destillativ aufgetrennt. Der verwendete Katalysator wurde mit weiterem vorbehandelten Einsatzstoff 15mal beschickt, ohne das eine Aktivitätsabnahme festgestellt werden konnte.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden gelförmige oder makroporöse Kationenaustauscher in der  $H^+$ -Form eingesetzt. Sie haben Vernetzungsgrad von 2–65%, bevorzugt 8–25%, und eine spezifische Oberfläche von 5–750 m<sup>2</sup>, bevorzugt 10–100 m<sup>2</sup>/g trockenen Katalysators. Solche Harze entstehen in grundsätzlich bekannter Weise durch Copolymerisation von Vinylmonomeren, beispielsweise Styrol oder Acrylsäu-

reester, und Divinylvernetzern, beispielsweise Divinylbenzol. Die sauren Gruppen des Kationenaustauscher-Katalysators sind beispielsweise Carboxylgruppen, die durch Verseifung der Acrylsäureester erhalten werden, oder Sulfonsäuregruppen, die durch nachträgliche Sulfonierung aromatischer Kerne eingeführt werden können. In bevorzugter Weise werden Sulfonsäuregruppen enthaltende Styrol-Divenylbenzol-Polymerisate eingesetzt. Diese können gelförmig oder makroporös sein und sind unter verschiedenen Handelsbezeichnungen (Lewatit SPC 118, SPC 108, SPC 120, SP 108, SP 112; Amberlite 200 C, Dowex MSC-1 oder Duolite C 26) erhältlich.

Erfindungsgemäß wird der Dimerisierungskatalysator (Kationenaustauscher) im Festbett eingesetzt. Er hat hierzu Körnungen im Bereich von 0,1–2 mm, bevorzugt 0,3–1,25 mm.

Der Dimerisierungskatalysator (Kationenaustauscher in der  $H^+$ -Form) wird vor der Dimerisierungsreaktion bei einer Temperatur von 80–140°C im Vakuum von bis zu 120 Torr, also bei 0,1 bis 120 Torr, beispielsweise im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Trocknung kann am Kationenaustauscher vor oder nach der Einfüllung in den Festbettreaktor vorgenommen werden, wobei bei der Trocknung im Festbettreaktor auf die Trocknungsbedingungen des Katalysators außerhalb des Reaktors zurückgegriffen werden kann. Eine solche einmalige Trocknung des Katalysators erlaubte im Zusammenwirken mit der erfindungsgemäßen Vorbehandlung die Einhaltung konstanter Dimerisierungsbedingungen während einer ununterbrochenen Betriebszeit von 100 Betriebsstunden; die Dimerisierung wurde danach ohne erneute Katalysatortrocknung wieder angefahren und mehrere Monate betrieben.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erreicht man Umsätze von Diisobutylen zu Tetraiso- butylen von mehr als 90%. In überraschender Weise kann die erfindungsgemäße Dimerisierung bei tendenziell höheren Temperaturen und damit höheren Raum-Zeit-Ausbeuten durchgeführt werden als die Verfahren des Standes der Technik, ohne daß eine merkbare Spaltung zum  $i$ -Buten abläuft. Solch eine Spaltung zum  $i$ -Buten war vom Fachmann in Gegenwart von sauren Kationenaustauschern bei höheren Temperaturen zu erwarten und kann neben der Ausbeuteminderung auch zu einer Bildung von  $C_{12}$ -Oligomeren aus Diisobutylen und  $i$ -Buten führen, was wiederum Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung hervorruft.

#### Beispiel 1

Entsprechend DE-PS 11 13 570, Beispiel 3, wurde ein makroporöser Kationenaustauscher hergestellt. Die wasserfeuchte  $H^+$ -Form dieses Kationenaustauschers wurde entsprechend DE-PS 15 18 811, Spalte 3, 24 Stunden bei 100°C und ~100 Torr und anschließend 3 Stunden bei ~400°C im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Der Durchmesser der Katalysatorkörner lag zwischen 0,3 und 1,25 mm.

#### Beispiel 2

Als Absorptionsreaktor fand ein Durchlaufreaktor Anwendung. Bei vorgegebenem lichten Reaktordurchmesser von 20 mm wurde die Absorptionsbetthöhe mit Zeolith (Porendurchmesser 3 Å; Baylith der Bayer AG) so gewählt, daß das daraus resultierende Bettvolumen

zusammen mit der eingesetzten Flüssigkeitsmenge die gewünschte Kontaktbelastung ( $a = \text{Menge Diisobutylene (ml)} / \text{Menge Kontakt (ml)} \cdot \text{Zeit (Std)} \cdot n$ ) von  $a = 0,05$  ergab.

Zur Diisobutylenoligomerisierung fand ein temperierbarer Wärmeaustauscher (Vorwärmer), ein temperierbarer Durchlaufreaktor, ein nachgeschalteter Kühler und ein Abscheidebehälter Anwendung.

Bei einem vorgegebenen lichten Reaktordurchmesser von 20 mm wurde die Katalysatorbetthöhe so gewählt, daß das daraus resultierende Reaktionsvolumen zusammen mit der eingesetzten Flüssigkeitsmenge die gewünschte Kontaktbelastung  $a = 0,5$  ergab. Der in Beispiel 1 beschriebene makroporöse Kationenaustauscher fand Anwendung.

Zur Temperaturkontrolle war der Reaktor mit mehreren Temperaturmessungen in Abständen von je 100 mm ausgerüstet; mit Hilfe eines Thermostaten wurde der Reaktor in seiner ganzen Länge auf 55°C gehalten.

Im Reaktor wurde über eine Druckhaltung ein Druck von 2 bar eingestellt. Die Probenahme zur gaschromatographischen Bestimmung der Endprodukte erfolgte nach 100 Stunden konstanter Kontaktbelastung. Es errechnete sich ein Diisobutylenumsatz zu Tetraisobutylen von 95%. Der Rest war im wesentlichen nicht umgesetztes Diisobutylene, das nach destillativer Abtrennung zurückgeführt wurde.

#### Beispiel 3 (Vergleich)

Es wurde wie in Beispiel 2 verfahren, nur daß die Behandlung des Diisobutylens mit Molsieben wegfiel.

Es errechnete sich ein durchschnittlicher Diisobutylenumsatz zu Tetraisobutylen von 20%. Innerhalb von 120 Stunden Versuchsdauer schwankte der Umsatz hierbei zwischen 5 und 25%.

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**